



TITLE:

3.水素-ヨウ素反応の機構(化学反応の基礎的諸問題,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

安盛, 岩雄

CITATION:

安盛, 岩雄. 3.水素-ヨウ素反応の機構(化学反応の基礎的諸問題,基研研究会報告). 物性研究 1972, 18(1): A11-A13

ISSUE DATE:

1972-04-20

URL:

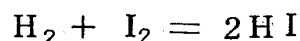
<http://hdl.handle.net/2433/88444>

RIGHT:

3. 水 素 — ヨ ウ 素 反 応 の 機 構

東工大理 安 盛 岩 雄

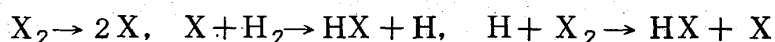
気相の水素およびヨウ素からヨウ化水素を生じる反応



は Bodenstein による開拓的研究以来¹⁾, 二分子衝突による典型的単純反応と考えられ, 剛体球モデルを使った古典衝突論によってその速度式 $v = k [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$ および速度定数 k がよく説明された。

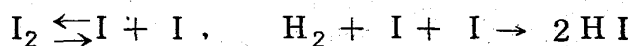
さらに Eyring らによって発展した活性複合物理論によってもこの反応が解析され, S 電子系についての London 式でもとめた反応系のポテンシャルエネルギー曲面から, 遷移状態 $(\text{H}_2 \text{ I}_2)_{\ddagger}$ を平面对称台形として得た速度定数の理論値は $575 \sim 781^\circ\text{K}$ の温度範囲で実測値とよく一致し, 単純反応機構が確立したとみられた。²⁾

しかし塩素, シュウ素などの他のハロゲン分子 X_2 と水素との反応が連鎖反応



となることから, この反応に連鎖(原子)機構がどの程度寄与するかが検討された。詳しい実験の結果, Sullivan は $633 \sim 738^\circ\text{K}$ の範囲で高温となるにつれてその寄与は 10% から 27% に増加することを見出した。³⁾ 熱反応中での解離ヨウ素原子の存在は, ヨウ化水素生成反応中のパラ・オルト水素転換反応の速度が増大する事実からすでに推定されていたが,⁴⁾ さらに進んで主反応が果して真の二分子反応であるかどうかの再検討がはじめられた。

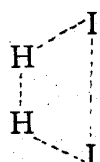
Sullivan は熱反応が進行しない $418 \sim 520^\circ\text{K}$ の低温域で 5780\AA の光照射によって高濃度の解離ヨウ素原子をつくり, ヨウ化水素の生成速度をもとめたところ, つぎの二段階からなる三分子反応



として理解できる速度式 $v = k [\text{H}_2] \cdot [\text{I}]^2$ を得, またその温度変化は高温域での熱反応の変化ときわめてよく一致することから単純反応機構を否定した。⁵⁾ Noyes はこの結果を考察して, 対称台形の遷移状態を仮定するときは活性複合物理論の適用に矛盾を生

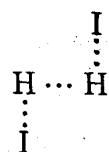
じることを指摘し、またこのような質量差の大きい分子間の反応では運動量保存則にもとづいた考察が重要であることを示唆している。⁶⁾

したがって問題の焦点は遷移状態で反応系がどのような配置をとるかに絞られてきたが、Hoffmann は対称性保存の観点から、反応中の分子軌道および状態の相関を検討した結果、対称台形の配置を通る反応経路はエネルギー的に可能でないことを指摘した。⁷⁾ これに対しては Raff らの半経験的 VB 法による計算から対称台形 (C_{2v})

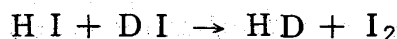


が線形 ($D_{\infty h}$) 配置 $I \cdots H \cdots H \cdots I$ よりエネルギー障壁がわずかに

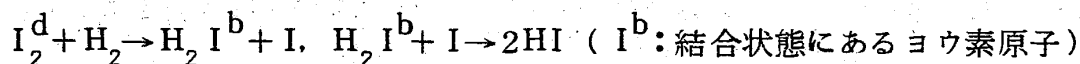
に低いとした報告もあるが⁸⁾、分子軌道法による Cusachs らの結果⁹⁾より精密な VB 法による Minn らの計算結果¹⁰⁾はいずれも線形または屈曲形 (C_{2h})



をもつことを示している。一方実験的に 77 °K に冷却したヨウ素蒸着膜に高温水素分子流を衝突させてヨウ化水素の生成がみられたが、その反応速度は気相熱反応に比べて著しく低いことが見出され¹¹⁾、また Jaffe らは逆反応



を分子線を利用してしらべたが 2 分子的衝突による反応はほとんど生じないことを結論しており、逆反応もまた単純でないことが明らかにされた。¹²⁾ 最近 Raff らは前に計算したエネルギー曲面の上の代表点の運動の軌道解析を行ない、モンテカルロ法による速度定数の計算を試みているが、その結論によると 2 分子衝突機構による反応速度は実測値の 10^{-5} 程度となり、また 3 分子反応 $H_2 + I + I$ の速度の理論値もまた著しく小さい。しかし解離ヨウ素原子の対 I_2^d と水素との反応をふくむ機構



によれば実測値と対応する結果が得られることを報告している。¹³⁾

以上の研究の進展から、この反応がはじめ考えられたような単純反応ではないことが明らかであるが、なお多くの不明の点を残しており、その疑問は素反応速度論の基本的問題点に密接に関連している。今後交差分子線の利用などの実験上またポテンシャルエ

エネルギー曲面構成上の進歩にまっところがきわめて大きいと云えよう。

参 考 文 献

- 1) M. Bodenstein, Z. Physik Chem., 13, 56 (1894)
- 2) A. Wheellev, B. Topley, H. yring, J. Chem. Phys., 4, 178 (1936)
- 3) J. H. Sullivan, J. Chem. Phys., 30, 1292 (1959)
- 4) E. J. Rosenbaum, T.R. Hogness, J. Chem. Phys., 2, 267 (1934)
- 5) J. H. Sullivan, J. Chem. Phys., 46, 73 (1967)
- 6) R. Noyes, J. Chem. Phys., 48, 323 (1968), 49, 3741 (1968)
- 7) R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 49, 3739 (1968)
- 8) L. M. Raff, L. Stivers, R. N. Porter, D. L. Thomson, L. B. Sims, J. Chem. Phys., 52, 3449 (1970)
- 9) L. C. Cusachs, M. Krieger, C. W. McCurdy, J. Chem. Phys., 49, 3740 (1968)
- 10) F. L. Minn, A. B. Hanratty, J. Chem. Phys., 53, 2543 (1970)
- 11) 青木, 小泉, 安盛, 日本化学会第24年会講演 (1971)
- 12) S. B. Jaffe, J. B. Anderson, J. Chem. Phys., 51, 1057 (1969)
- 13) R. N. Porter, D. L. Thomson, L. B. Sims, L. M. Raff, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3208 (1970)

4. 直交化MOによる分子間相互作用の取扱

名大教養 加 藤 博 史

分子間相互作用の扱いにおける重なり積分の重要な役割についてはすでに指摘されているが^{1~4)}, 計算は複雑となる。この報告では, 予かじめ分子間で直交化されたMOを用い, 分子間相互作用の取り扱いを容易にするとともに, 直交化MO近似の程度も検討する。